

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-230955

(43)Date of publication of application : 19.08.1992

A.Q

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/12

(21)Application number : 03-125970

(71)Applicant : TONEN CORP
SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER

(22)Date of filing : 29.05.1991

(72)Inventor : TSUNODA ATSUSHI
KOIDE HIDETO
YOSHIDA TOSHIHIKO
MUKAISAWA ISAO
ISHIZAKI FUMIYA

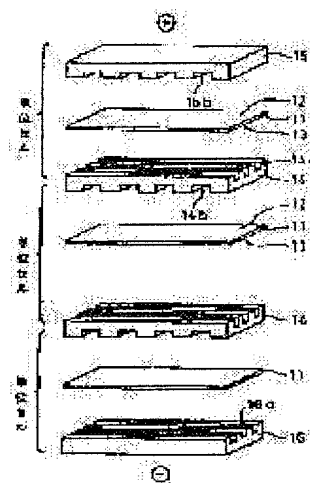
(30)Priority

Priority number : 02140068 Priority date : 31.05.1990 Priority country : JP

(54) HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the contact resistance between the cathode and current collector of a high-temperature fuel cell and improve the cell output.

CONSTITUTION: In a high-temperature fuel cell formed with a cathode 12 on the surface of a high-temperature electrolyte 1 and having a current collector 14 in contact with the cathode 12, the cathode 12 is made of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_3$, where M indicates Mn, Co or Ni, and at least one kind among Pd, Cr, Ti, Zn, Nb and Ta is provided on the surface of the electrolyte 11 faced to the cathode 12, the surface of the cathode 12 faced to the current collector 14 and/or the surface of the current collector 14 faced to the cathode 11.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-230955

(43) 公開日 平成4年(1992)8月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	9062-4K	
	4/86	T	9062-4K	
	8/12		9062-4K	

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-125970	(71) 出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月29日	(71) 出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区麻布台2丁目3番22号
(31) 優先権主張番号	特願平2-140068	(72) 発明者	角田 淳 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平2(1990)5月31日	(72) 発明者	小出 秀人 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 復代理人	弁理士 青木 朗 (外5名)

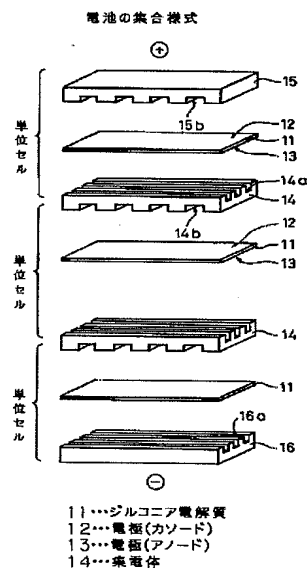
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温型燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 高温型燃料電池のカソードと集電体との接触抵抗を低減し、電池出力を向上せしめる。

【構成】 高温型電解質の1表面にカソードを形成し、カソードに対して集電体を接触させた構造を有する高温型燃料電池において、カソードが $\text{La}_2\text{M} \text{O}_6$ (式中、MはMn, Co又はNiを表す) からなり、かつ電解質のカソードに面する表面、カソードの集電体に面する表面及び又は集電体のカソードに面する表面にPd, Cr, Mn, Ti, Zn, Nb 及びTaのうちの少なくとも1種を存在せしめる。



(2)

特開平4-230955

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高温型電解質の1表面にカソードを形成し、カソードに対して集電体を接触させた構造を有する高温型燃料電池において、カソードが $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ （式中、MはMn、Co又はNiを表す）からなり、かつ電解質のカソードに面する表面、カソードの集電体に面する表面及び/又は集電体のカソードに面する表面にPd、Cr、Mn、Ti、Zn、Nb及びTaのうちの少なくとも1種を存在せしめたことを特徴とする高温型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高温型燃料電池に係わり、特にカソードの集電体との接触抵抗を低減し、電池出力を向上させる技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 高温型燃料電池としては、米国ウェスチングハウス・エレクトリック社において既に5kW程度のパイロットプラントが製造され、稼働しているが、これは円筒型といわれるタイプで、電力密度が小さいため小型化しにくい欠点がある。これに対して、平板型は1段あたりの厚みを小さくすることによって電力密度を上げることが可能であるという特徴を有するが、ガス封止が難しいため、実証例は少ない。

【0003】 一般に電解質としては安定化もしくは部分安定化ジルコニアが、カソードとしては $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ または $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ が、アノードとしては Ni/ZrO_2 が用いられている。また集電体としては金属又は LaCrO_3 が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 カソードとしては始めは白金などが用いられていたが、酸素の解離反応に対する触媒活性が高く、電池性能が向上することから、白金等に代えてペロブスカイト型酸化物が多く用いられている。しかし、カソードとして $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ または $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ などのペロブスカイト型酸化物を用いた場合、カソードと集電体または電解質の接触抵抗、特にカソードと集電体の接触抵抗が増大して、その分だけ出力が低下している。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を解決するために、高温型電解質の1表面にカソードを形成し、カソードに対して集電体を接触させた構造を有する高温型燃料電池において、カソードが $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ （式中、MはMn、Co又はNiを表す）からなり、かつ電解質のカソードに面する表面、カソードの集電体に面する表面及び/又は集電体のカソードに面する表面にPd、Cr、Mn、Ti、Zn、Nb及びTaのうちの少なくとも1種を存在せしめたことを特徴とする高温型燃料電池を提供するものである。

2

【0006】 本発明で用いるカソードは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$

（式中、MはMn、Co又はNiを表す）である。xの値は導電率から0.05～0.50であることが好ましい。集電体としては、耐還元性、耐熱性、耐酸性、導電性の材料であればよいが、 LaCrO_3 、Crを含むCo基合金、Crを含むNi基合金、金属Crなどが好ましく用いられる。

【0007】 電解質/カソード界面、及びカソード/集電体界面に存在することによりカソードの接触抵抗を減少させる金属としてはPd、Cr、Mn、Ti、Zn、Nb、Taのうち1種以上を用いる。本発明者らは、このほか、PtあるいはCo、In、Snを用いることを別途開示したが（特願平2-110482号及び同2-110483号）同様に、上記のPd等の金属でも効果があることを見出した。

【0008】 Pd、Cr、Mn、Ti、Zn、Nb及びTaのうち少なくとも1種を電解質表面、カソード表面、あるいは集電体表面に適用する方法としては、スパッタリング、電子ビーム蒸着、等によることができる。なお、Pd等を適用する集電体表面はカソードと接触しない表面でも有効である。高温型燃料電池の使用時の高温でPd等の一部が拡散して集電体とカソードの界面に移動するからである。

【0009】 Pd、Cr、Mn、Ti、Zn、Nb及びTaのうち少なくとも1種の適用量は、カソードと集電体あるいは電解質の界面に層を形成する必要はなく、存在する程度に接触抵抗低減の効果がある。上限は、カソードとしての $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ の特性を阻害しない程度であればよい。

30 【0010】

【作用】 Pd、Cr、Mn、Ti、Zn、Nb及びTaのうち少なくとも1種が電解質/カソード界面、及びカソード/集電体界面に存在することにより、カソードのこれら界面での接触抵抗が減少し、燃料電池の出力が向上する。

【0011】

【実施例】 実施例1

図1の集合様式に従い固体電解質型燃料電池を製作した。固体電解質板11にはイットリアを3モルパーセント添加したジルコニアである部分安定化ジルコニアの寸法 $50 \times 50 \times 0.2$ mmの板状物を用いた。酸素通路側に $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 粉末（平均粒径約 $5 \mu\text{m}$ ）を有機系バインダーに分散し、厚さ $0.1 \sim 0.5$ mmに塗布してカソード12とし、水素通路側に Ni/ZrO_2 （9/1重量比）のサーメット混合粉末を有機系バインダーに分散し、厚さ $0.1 \sim 0.5$ mmに塗布してアノード13とした。集電体14はNi系耐熱合金の寸法 $50 \times 50 \times 5$ mmの平板にガス流路として深さ 2.0 mmの溝を設けたものをそのまま、またはカソードとの接触面にPdペーストを塗布して用いた。

50 【0012】 この固体電解質板11と集電体14を図1の如

3

く積層し、固体電解質板11と集電体14の間に軟化点が約800℃のガラスペーストを塗布してガス封止用とした。このガラスペーストは電池の作動温度1000℃で軟化してガスを封止する。こうして集積した電池に図2に示した円筒状のアルミナ製マニホルド22を取り付けた。マニホルド22と電池本体21との接触部分はセラミックペーストを塗布乾燥して接合した後、さらにガラスペーストを塗布してガス封止した。電気の取り出し部には白金リード線を溶接し、電気的に接続した。同図中、23は水素入口、24は未反応水素出口、25は酸素入口、26は未反応酸素出口である。

【0013】このようにして作製した燃料電池を加熱した。室温から150℃までは1℃/minで加熱し、ガラスペーストの溶媒を蒸発させた。150～350℃までは5℃/minで昇温した。350℃以上では水素通路側には、アノードの酸化を防止する為、窒素ガスを流し、5℃/minで1000℃まで昇温した。その後、1000℃に保存してアノード側に水素、カソード側に酸素を流し、発電を開始した。開放電圧はいずれの場合も1.25Vでガスクロスリークは水素の0.5%以下であった。

【0014】カソード12にLa_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃粉末(平均粒径約5μm)を用い、集電体14にNi系合金製のものをそのまま用いた場合の放電特性を次に示す。

電圧 (V)	電流 (A)
1.25	0.00
1.00	0.90
0.80	2.40
0.60	4.40

この電池のオーミック抵抗はカレントインターラプター法によると70mΩであった。

【0015】さらに集電体14のカソード12との接触面にPdペーストを塗布して用いた場合の放電特性は次のようになり、集電体14をそのまま用いた場合よりも向上した。

電圧 (V)	電流 (A)
1.25	0.00
1.00	1.50
0.80	3.50
0.60	6.72

この電池のオーミック抵抗はカレントインターラプター法によると45mΩと低くなっていた。

(3)

特開平 4-230955

4

【0016】実施例2

実施例1と同様にして、但しPdに代えてTiを用いて固体電解質型燃料電池を製作しマニホルドに取付けた。作製した燃料電池を実施例1と同様に加熱した。すなわち、室温から150℃までは1℃/minで加熱し、ガラスペーストの溶媒を蒸発させた。150℃～300℃までは5℃/minで昇温した。300℃以上では水素通路側には、アノードの酸化を防止する為、窒素ガスを流し、5℃/minで1000℃まで昇温した。その後、1000℃に保持してアノード側に水素、カソード側に酸素を流し、発電を開始した。開放電圧は1.25Vでガスクロスリークは水素の0.3%以下であった。

【0017】セパレーターにTiをスパッタした場合の放電特性を以下に示す。

電圧 (V)	電流 (A)
1.25	0.00
1.00	1.02
0.80	3.05
0.60	7.00

オーミック抵抗は同様に50mΩであった。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、高温型燃料電池のカソードと集電体あるいは電解質の間の接触抵抗が低減し、電池出力が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】平板型燃料電池の展開構成図である。

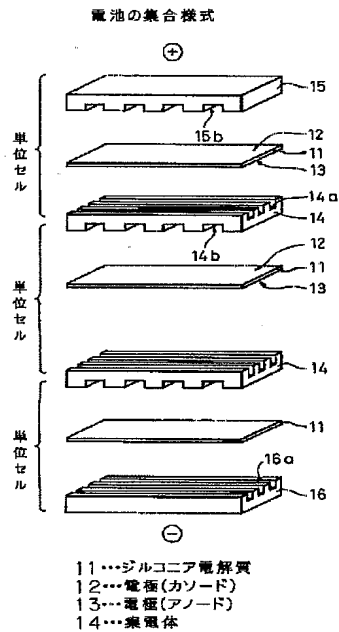
【図2】平板型燃料電池にマニホルドを取りつけた様子を示す斜視図である。

【符号の説明】

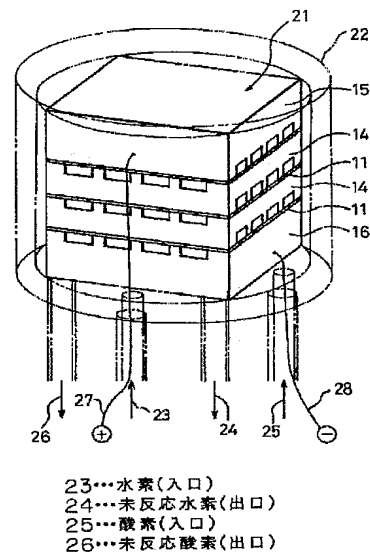
- 11…電解質
- 12…カソード
- 13…アノード
- 14, 15, 16…集電体
- 14a, 14b, 15b, 16a…溝

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 利彦
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 向沢 功
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 石▲崎▼ 文也
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内